

17.01.03

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月18日

出願番号

Application Number:

特願2002-010086

[ST.10/C]:

[JP2002-010086]

出願人

Applicant(s):

株式会社リケン

REC'D 14 MAR 2003

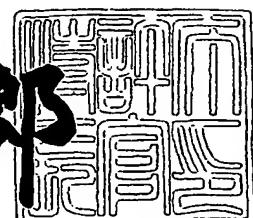
WPO PCT

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010152

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0105RK145  
【提出日】 平成14年 1月18日  
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿  
【国際特許分類】 F16J 9/26  
C23C 14/06

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン 柏崎事業所内

【氏名】 小原 亮

## 【特許出願人】

【識別番号】 000139023

【氏名又は名称】 株式会社 リケン

## 【代理人】

【識別番号】 100077528

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 村井 卓雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 022356

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102577

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶射ピストンリング

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Snが2から40質量%、グラファイトが5から50質量%、含有され、残部が実質的にCuからなる溶射皮膜を有することを特徴とする溶射ピストンリング。

【請求項2】 前記溶射皮膜が最外周面に形成されていることを特徴とする請求項1記載の溶射ピストンリング。

【請求項3】 前記グラファイトが溶射皮膜中に体積比で少なくとも5%以上分散されている請求項1又は2記載の溶射ピストンリング。

【請求項4】 すず青銅が一般に含む不純物を除き、選択的に、P、Sb、Co、Be、Cr、Mn、Si、Cd、Zn、Fe、Ni、Pbの一種以上を含み、それらの成分それぞれの量は、Pが最大で1.0%、Sbが最大5質量%、Coが最大で5質量%、Beが最大で5質量%、Crが最大で5質量%、Mnが最大で15質量%、Siが最大で15質量%、Cdが最大で15質量%、Znが最大で15質量%、Feが最大で5質量%、Niが最大で20質量%、Pbが最大で20質量%、残部がCuであることを特徴とする請求項1から3までの何れか1項記載の溶射ピストンリング。

【請求項5】 溶射皮膜の平均硬さが300HV0.1以下であることを特徴とする請求項1から4までの何れか1項記載の溶射ピストンリング。

【請求項6】 前記溶射皮膜が多層からなり、溶射時の粗さを有する下層皮膜上に、機械加工を行うことなく、上層皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1から5までの何れか1項記載の溶射ピストンリング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関や圧縮機等に用いられるピストンリングに関し、更に詳しくは少なくとも外周摺動面に溶射皮膜を形成した溶射ピストンリングに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、エンジンの高出力化などの高性能化に伴い、ピストンリングに要求される条件はますます苛酷なものとなり、耐摩耗性や耐焼付性を有するピストンリングが要求される。一方、オイル消費量の低減や馴らし運転時間短縮によるコスト削減の為に、ピストンリングとシリンダーライナが早期に馴染む所謂初期馴染み性に優れることも必要とされている。

#### 【0003】

そこで従来では、摺動部材の初期馴染み性、例えば、ピストンリングの初期馴染み性を向上させるため、ピストンリングの最外周面に銅めっき皮膜を施すことや軟質の溶射皮膜を施すことが行われてきた。

しかしながら、上述した従来の銅めっき皮膜では、これを施したピストンリングを高性能なディーゼルエンジンに使用した場合、銅めっき皮膜が柔らかすぎて、初期馴染みが完了する以前に銅めっき皮膜が摩滅してしまい、摩耗や焼付に至るという問題がある。

#### 【0004】

また、特開平11-80921では、A1が7~11質量%、Fe、Ni、Mnのうち1種、2種もしくはすべてが0.5~8質量%、残部がCuである銅基合金摺動面材料から成るプラズマ又はアーク溶射により形成された溶射皮膜層を初期馴染み皮膜として用いることが開示されているが、該皮膜は硬度が高いとされ、皮膜中には自己潤滑性を有する成分が含まれていない為に、初期馴染み性が充分ではないという問題がある。

更に、特表2000-507679では、グラファイトのような固体状態の潤滑剤5~60%と、Ni、A1、Siのような金属系接着剤40~95%と、選択隨意的に、有機系接着剤15%以内とを含む溶射皮膜を用いて、上記問題を解決しようとしたが、銅めっき皮膜同様に皮膜が軟質である為に、耐摩耗性が充分ではなく初期馴染みを完了する前に、皮膜が摩滅してしまう問題がある。

#### 【0005】

本発明の目的は、特開平11-80921、特表2000-00507679での溶射皮膜の欠点を解消し、初期馴染み性に優れ、且つ、耐焼付性、耐摩耗性を有する溶射皮膜を形成した溶射ピストンリングを提供することである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、Cu、Sn、グラファイトを所定の割合で混合し、ピストンリングの摺動面に溶射することによって、初期馴染み性と耐摩耗性、耐焼付性に優れた溶射ピストンリングが得られることを発見し、本発明を完成させた。

## 【0007】

すなわち本発明の溶射ピストンリングは、Snが2から40質量%、グラファイトが5から50質量%含有され、残部が実質的にCuからなる溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有することを特徴とする。

## 【0008】

## 【作用】

溶射皮膜はCu、Sn及びグラファイトから実質的にからなる。溶射皮膜中に含まれるグラファイトは溶射層中に分散して、皮膜の自己潤滑性を高めることによって、銅系金属が相手軸により摩耗されて馴染み面を形成する段階まで、溶射皮膜の摩滅を防止する。溶射皮膜全体を100質量%として、グラファイトの含有量が5質量%未満では自己潤滑性効果が乏しく、また50質量%を超えると、皮膜が軟質となる為、初期馴染みが完了する前に皮膜が摩滅してしまう。従って、グラファイトの含有量は5から50質量%とする。好ましいグラファイトの含有量は5から20質量%である。

## 【0009】

溶射皮膜中に含まれるSnは、プラズマ溶射において酸化物などの硬質物を形成しない。Snが予めCuと合金化して溶射される場合はSnは銅合金に再固溶して銅合金を適度に硬化する。すなわち、原料のCu-Sn合金中では初期馴染み性が不良であるCu-Sn系金属間化合物が生成していることもあるが、溶射時の急冷により金属間化合物が再固溶され、実質的に固溶組織とすることができます。すなわち、硬質相は初期馴染み性に有害であるが、Snを固溶したCu相は初期馴染み性に優れている。一方、Sn粉末とCu粉末を溶射する場合は、溶射条件によっては、Cu相とSn相が分散した組織が得られる。即ち、本発明の組成は平衡状態図に示さ

れるSn-Cu金属間化合物生成範囲であるが、これは初期馴染み性が不良である。溶射によれば、各粉末が完全に融合しないまま急冷されるために、金属間化合物は実質的に生成されず、初期馴染み性に優れたSn相が生成する。

溶射皮膜全体を100質量%として、Snの含有量が2質量%未満では皮膜硬度が低い為、耐摩耗性に乏しく、また、40質量%を超えると、溶射皮膜中にSn相が多量に析出し、溶射皮膜は耐摩耗性に乏しくなる。従って、Sn含有量は2から40質量%とする。好ましいSnの含有量は5から25質量%である。

#### 【0010】

上記したCu-C-Sn 成分系溶射材にP,Sb,Co, Be,Cr,Mn, Si, Cd, Zn, Fe, Ni, Pbの一種以上を添加することができる。PはCu合金の湯流れ性を改善して溶射組織を緻密化する。ただし、P含有量が1.0質量%を超えると合金が硬化して好ましくない。好ましいP含有量は0.03から0.5質量%である。Pbは軟質のPb相を形成し、あるいはPb-Sn共晶組織を形成することにより初期馴染み性に好ましい影響を与えるが、これらいずれの相も低融点であるためにピストンリング作動温度で溶出するおそれがある。したがって、Pb含有量は20質量%以下とするべきであり、より好ましくは0.03から5.0質量%である。本発明のSn量範囲では、BeはCu-Be合金の時効性はなく、主として固溶強化をする。その他の元素であるSb,Co, Cr, Mn, Si, Cd, Zn, Fe, Niは銅に合金化された状態で溶射される場合は、再固溶して固溶強化をする。これらの元素が単独の金属粉末として溶射されると、特にCr,Mn, Fe, Niなどは単独金属として溶射組織に分散して耐摩耗性を高める。しかしながら、質量百分率で、Sbが5%を超え,Coが5%を超え,Beが5%を超え,Crが5%を超え,Mnが15%を超え, Siが15%を超え,Cdが15%を超え,Znが15%を超え,Feが5%を超え,Niが20%を超えると、合金全体の硬度が上昇し、好ましい硬度である平均硬さ300HV0.1以下を維持することが困難になる。これらの添加元素の総量は25質量%以下であることが好ましい。

#### 【0011】

##### 【実施例】

図1及び2は本発明の実施例によるピストンリングを示す概略断面図である。ピストンリング1は、公知の鑄鉄、ステンレス鋼などからなるピストンリング母材2

の平坦な外周摺動面もしくは外周摺動面溝内に溶射皮膜3が形成されている。必要により溶射皮膜3を上下面に形成してもよい。図3は本発明の他の実施例によるピストンリングを示す概略断面図であり、溶射皮膜3の下地に耐摩耗性目的の硬質クロムめっき皮膜、硬質溶射皮膜などの他の皮膜22を形成している。

#### 【0012】

溶射皮膜3は通常のアーク溶射、フレーム溶射、高速フレーム溶射、プラズマ溶射や減圧プラズマ溶射によっても形成することができるが、グラファイトの分散状態からプラズマ溶射によって形成するのが好ましい。プラズマ溶射は図5に示すプラズマガン5を用いて行う。プラズマガン5は、銅などからなる環状の陽極6と、タンクスチンなどからなり、陽極6の上部に位置する陰極7と、電源8とを有する。陽極6はプラズマガスを噴出するノズルを形成する。陽極6及び陰極7の内部にはキャビティ（図示せず）が形成され、冷却機能を有する。

#### 【0013】

プラズマ溶射を行うには、まず陽極6の先端から20～300mm離れた位置にピストンリング母材2を設置する。次にAr等の不活性ガスをノズルに導入する。この状態で陽極6と陰極7との間に高電圧を印加すると、アーク放電9により不活性ガスが加熱され、プラズマ化される。プラズマ化されたガスは膨張し、高温かつ高速で陽極6から噴出し、プラズマジェット流10をつくる。

#### 【0014】

このプラズマジェット流10中に、皮膜が所望の組成となるように配合した平均粒径5～125μm原料粉末11を投入する。原料はプレアロイ粉末であってもよく、単独粉末であってもよく、あるいはこれらを併用してもよい。またグラファイト粉末に銅を無電解めっきしてもよい。粉末11の供給口は、図5のように陽極6内に設けてもよいし、あるいは陽極6の直下に設けてもよい。粉末11はプラズマジェット流10中で溶融、加速されて母材2に衝突する。衝突した粉末11は瞬時に偏平化して、母材温度まで急冷され、溶射皮膜3を形成する。

#### 【0015】

なお、母材2の表面には予めショットブラスト等で10から20μm程度の大きさの凹凸を形成しておくのが好ましい。それによって、溶融粒子が母材の凸部に衝

突した際に、凸部が局部溶融を起こして合金化しやすく、また機械的にも溶融粒子の凝固収縮応力によるアンカー効果が生じて、皮膜の接着力が強固となる。また、溶射直前に母材2を予熱して400～550°Cの高温にし、移行アークにより母材2の表面をクリーニングすると、表面が活性化し、溶射後に母材2と溶射皮膜3との間に相互拡散層が形成され、母材2と溶射皮膜3とは強固に接合する。

## 【0016】

溶射皮膜3の厚さは50から500  $\mu$ m に形成するのが好ましく、特に100から300  $\mu$ m に形成するのが好ましい。

## 【0017】

本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

## 【0018】

## 【実施例】

本実施例では、図6に示す超高压摩耗試験機により焼付試験を行った。

本試験に用いた超高压摩耗試験機の装置と試験条件は次の通りである。試験装置は、図5および図5のA-A視野断面図である図7に要部を図解的に示すものであって、ステータホルダ12に取外し可能に取り付けられた直径80mm×厚さ10mmの研磨仕上げを施した円盤13（相手材）の中央には、裏側から注油口14を通して潤滑油が注油される。ステータホルダ13には図示しない油圧装置によって図において右方に向けて所定圧力で押圧力Pが作用するようにしてある。円盤13に相対向してロータ15があり、図示しない駆動装置によって所定速度で回転するようにしてある。ロータ15には試験片16が表面処理層を形成した5mm角の正方形の端面を摺動面として円盤13に対し摺動自在に取り付けてある。

## 【0019】

このような装置において、ステータホルダ12に所定の押圧力Pをかけ、所定の面圧で円盤13と試験片16のピン状突起21とが接触するようにして、ロータ15を回転させる。一定圧力で、ロータ15の回転によって試験片16と相手の円盤13との摩擦によってステータホルダ12に生ずるトルクTをステンレスファイバー17を介してロードセル18に作用せしめ、その変化を動歪計19で読み取り、記録計20に記録させる。トルクTが急激に上昇したとき焼付が発生したものとして、この時ま

での所用時間をもって耐焼付特性、初期馴染み特性の良否を判断し、また、この時までに皮膜が摩耗した量をもって耐摩耗性の良否を判断する。

## 【0020】

試験条件は次の通りである。

摩擦速度 : 8m/秒

相手材 : FC25

接触面圧 : 2MPaで3分間保持した後、3MPaに増圧し、焼付発生まで保持。

潤滑油 : モーター油 #30

供給量 : 初期に1cc円盤側に塗布、その後無潤滑

## 【0021】

用意した粉末は次のとおりである。

混合粉末1 : Sn粉末8質量%、グラファイト粉末20質量%、及び、Cu粉末72質量%

混合粉末2 : Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末10質量%、Mo粉末31質量%、Ni-Cr合金粉末10質量% (Ni: 80質量%、Cr: 20質量%)

なお、それぞれの粉末は325 メッシュであった。

## 【0022】

混合粉末2をボンドコートとして用いて、本発明である混合粉末1をトップコートとし、プラズマ溶射により試験片16の湾曲面にそれぞれ約100  $\mu$ mの厚さの溶射皮膜を形成した。溶射条件は以下の通りであった。

## 【0023】

溶射条件

使用ガン : メテコ社製9MB プラズマ溶射ガン

電圧 : 70V

電流 : 500 A

雰囲気ガス : Ar

母材予熱温度 : 400 °C

## 【0024】

得られた試験片16の湾曲面における金属組織の顕微鏡写真 ( $\times 100$ ) を図4に示す

。図4より明らかなように、ボンドコート部22（写真下部）と溶射皮膜4の接合部は合金化して拡散結合しており、皮膜3中には空孔が極めて少ない。混合粉末1の溶射皮膜の平均硬さは150Hv0.05であった。溶射皮膜4中の黒色部分（写真ほぼ中央）はグラファイトである。

#### 【0025】

得られた試験片16及びFC25からなる円盤13を上記の超高压摩耗試験機に取り付けて、以下に示す試験条件で焼付試験を行った。試験片16及び円盤13の焼付発生までの時間の結果を図8に、焼付発生時の試験片の摩耗量を図9に示す。

#### 【0026】

##### 比較例1

実施例の試験片16と同じ基材に、Si粉末8.5質量%、グラファイト粉末23質量%、Al合金粉末68.5質量%からなる混合粉末3と、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末10質量%、Mo粉末31質量%、Ni-Cr合金粉末10質量%（Ni：80質量%、Cr：20質量%）からなる混合粉末4を用意した。混合粉末4をボンドコート、混合粉末3をトップコートとしてプラズマ溶射により試験片16の湾曲面にそれぞれ約100μmの厚さの溶射皮膜を形成した。溶射条件は以下の通りである。混合粉末3の溶射皮膜の硬さは110Hv0.05であった。

#### 【0027】

##### 溶射条件

使用ガン：メテコ社製9MB プラズマ溶射ガン

電圧：70V

電流：500 A

雰囲気ガス：Ar

母材予熱温度：400 °C

#### 【0028】

得られた試験片16と、実施例と同じ円盤13とを組み合わせ、実施例と同様にして焼付試験を行った。試験片16及び円盤13の焼付発生時間の結果を図7に、焼付発生時の試験片16の摩耗量を図8に示す。

#### 【0029】

## 比較例2

実施例の試験片16と同じ基材に、特願平10-31600に記載されている、Al粉末9質量%、Fe粉末1質量%、Cu合金粉末90質量%からなる混合粉末5と、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 粉末10質量%、Mo粉末31質量%、Ni-Cr合金粉末10質量%（Ni：80質量%、Cr：20質量%）からなる混合粉末6を用意した。混合粉末6をボンドコート、混合粉末5をトップコートとしてプラズマ溶射により試験片16の湾曲面にそれぞれ約100 $\mu\text{m}$ の厚さの溶射皮膜を形成した。溶射条件は以下の通りである。

## 【0030】

## 溶射条件

使用ガン：メテコ社製9MB プラズマ溶射ガン

電圧：70V

電流：500 A

雰囲気ガス：Ar

母材予熱温度：400 °C

## 【0031】

得られた試験片16と、実施例と同じ円盤13とを組み合わせ、実施例と同様にして焼付試験を行った。試験片16及び円盤13の焼付発生時間の結果を図8に、焼付発生時の試験片16の摩耗量を図9に示す。

## 【0032】

図8、9から明らかなように、実施例の試験片16は比較例の試験片16よりも耐焼付性、耐摩耗性、初期馴染み性に優れている。

## 【0033】

## 【発明の効果】

以上詳述した通り、Cu、Sn、グラファイトを所定の割合で混合してプラズマ溶射した皮膜が外周摺動面に形成されている本発明のピストンリングは、耐焼付性、耐摩耗性、初期馴染み性に優れている。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例によるピストンリングを示す概略断面図である。

【図2】本発明の別の実施例によるピストンリングを示す概略断面図である。

【図3】本発明の他の実施例によるピストンリングを示す概略断面図である。

【図4】実施例においてプラズマ溶射皮膜を形成した供試材の金属組織の顕微鏡写真(×100)である。

【図5】プラズマ溶射を行う装置(プラズマガン)を示す概略断面図である。

【図6】超高压摩耗試験機の概略図である。

【図7】図6のA-A矢視断面図。

【図8】実施例及び比較例の摩耗試験における焼き付き発生までの時間を示すグラフである。

【図9】実施例及び比較例の摩耗試験における焼き付き発生時のテストピースの摩耗量を示すグラフである。

【符号の説明】

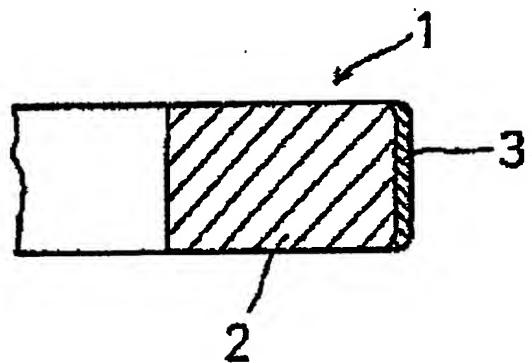
- 1・・・ピストンリング
- 2・・・ピストンリング母材
- 3・・・溶射皮膜
- 4・・・溝部
- 5・・・プラズマガン
- 6・・・陽極
- 7・・・陰極
- 8・・・電源
- 9・・・アーク放電
- 10・・・プラズマジェット流
- 11・・・原料粉末
- 12・・・ステータホルダ
- 13・・・円盤(相手材)
- 14・・・注油口
- 15・・・ロータ
- 16・・・試験片
- 17・・・ステンレスファイバー
- 18・・・ロードセル

- 19・・・動歪計
- 20・・・記録計
- 21・・・試験片のピン状突起（5mm角）
- 22・・・他の皮膜

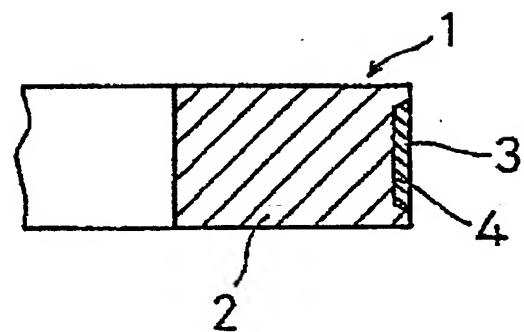
【書類名】

図面

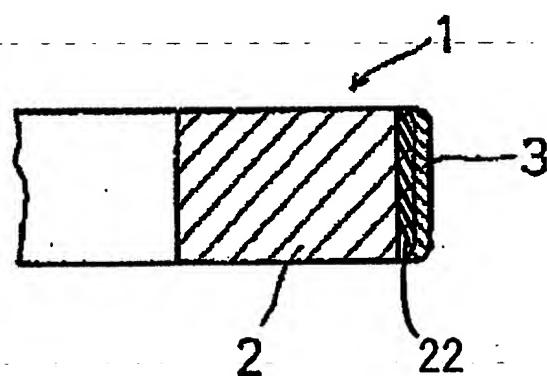
【図1】



【図2】



【図3】

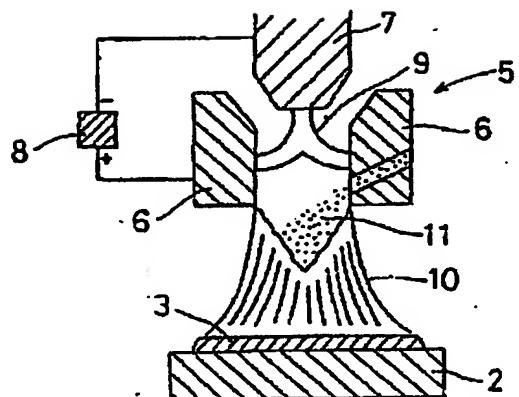


## 【図4】

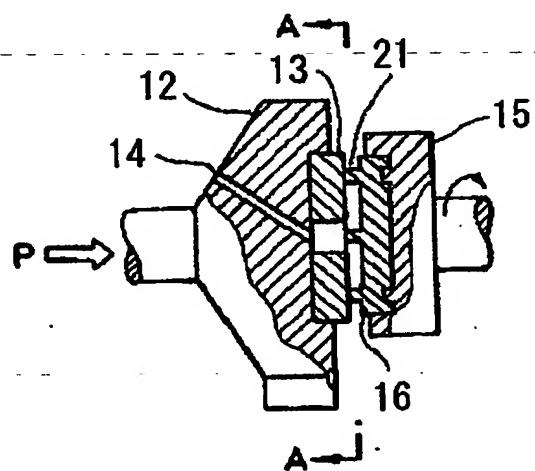
**BEST AVAILABLE COPY**



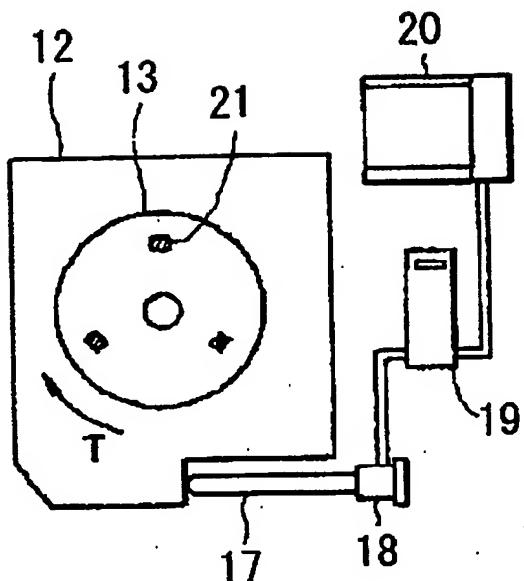
【図5】



〔圖6〕

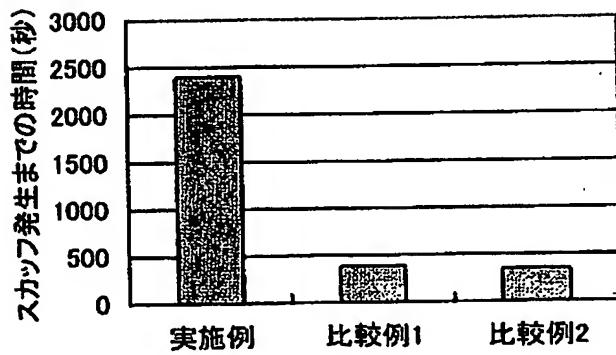


【図7】

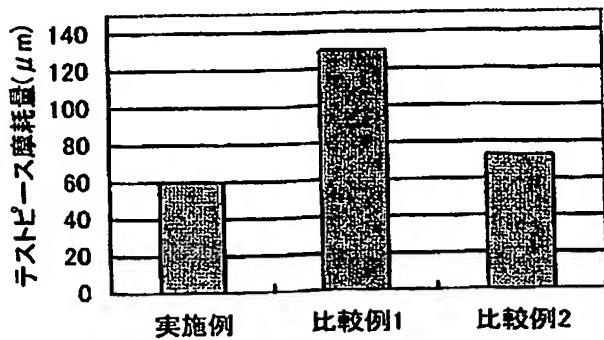


A-A断面

【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶射ピストンリングの初期馴染み性を改良する

【解決手段】 Snが2~40%、グラファイトが5~50質量%含有され、残部が実質的にCuからなる溶射皮膜を有する溶射ピストンリング。Pが最大で1.0%、Sbが最大5質量%、Coが最大で5質量%、Beが最大で5質量%、Crが最大で5質量%、Mnが最大で15質量%、Siが最大で15質量%、Cdが最大で15質量%、Znが最大で15質量%、Feが最大で5質量%、Niが最大で20質量%、Pbが最大で20質量%さらに含有されることがある。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000139023]

1. 変更年月日 1990年 9月 1日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区九段北1丁目13番5号  
氏 名 株式会社リケン